

WEST

Generate Collection

L2: Entry 2 of 17

File: JPAB

Jan 29, 1999

PUB-NO: JP411025772A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11025772 A

TITLE: OXIDE SUPERCONDUCTING TAPE AND MANUFACTURE THEREOF

PUBN-DATE: January 29, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAKAJIMA, JUNKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAKAJIMA JUNKO

APPL-NO: JP10072463

APPL-DATE: March 20, 1998

INT-CL (IPC): H01B 12/06; H01B 13/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a superconducting substance of low bending strength with required flexibility by forming a tape-like silver film on a film object of perovskite oxide so as to form plural units of laminate as unit structure, and sticking substance capable of exhibiting a lubricating effect onto the interface between the laminates.

SOLUTION: Silver foils 20, 21 are sintered at upper and lower surfaces of a single oxide super conducting film 10, thereby forming a laminate 40. Thermoplastic insulating films 30, 31 are fused at upper and lower surfaces of the laminate 40, to be rolled and enlarged in width. Portions 30B, 31B pushed at both side ends of a tape are bent inward to be fused to each other, thereby forming a cylindrical insulating structure. Even if a clearance 32 is formed between the laminate 40 and the side end insulating films 30B, 31B, no faulty from the practical viewpoint is generated. Surface the oxidation of the silver foil is performed by anode oxidation method in a first process, so that the oxygen shortage of the superconductor oxide can be compensated in a preceding heating process. In a second process, the silver foil via the first process is fused onto a cellulose triacetate base film applied with polystyrene, thus compensating for the mechanical strength.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-25772

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 B 12/06
13/00

識別記号

Z A A
5 6 5

F I

H 0 1 B 12/06
13/00

Z A A
5 6 5 D

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-72463
(62) 分割の表示 特願昭63-311958の分割
(22) 出願日 昭和63年(1988)12月12日

(31) 優先権主張番号 特願昭62-318406
(32) 優先日 昭62(1987)12月15日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

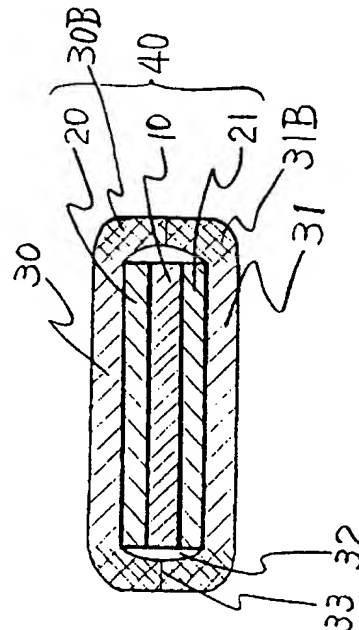
(71) 出願人 398012214
中嶋 純子
東京都小金井市本町1-2-15
(72) 発明者 中嶋 純子
東京都小金井市本町1-2-15
(74) 代理人 弁理士 大塚 康徳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 酸化物超伝導テープ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 曲げ強度の弱い超伝導物質に必要な可撓性を与える酸化物超伝導テープを提供する。

【解決手段】 本発明の酸化物超伝導テープでは、鱗状のペロブスカイト型酸化物超伝導片がテープ面とほぼ平行に配列され緻密に焼結されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 鱗状のペロブスカイト型酸化物超伝導片がテープ面とほぼ平行に配列され緻密に焼結されていることを特徴とする酸化物超伝導テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はテープ状超伝導電線に係り、特に電磁石用巻線材として使い易く可撓性の高い長尺絶縁被覆電線に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の金属系超伝導電線（超伝導線とも記す）は金属細線を多数本束ねて太い金属母線内に埋め込む構造であるため可撓性不足を感じることは少なかった。また、テープ構造の場合は厚い中心材の両側に超伝導合金を形成していた。

【0003】これに対し1986年より1987年にかけてベドノルツ(J.G.Bednorz)、ミュラー(K.A.Müller)両氏などによって発見された酸化物は、BCS理論により期待された格子結合により実現できる超伝導性の高温限界よりも高い温度（例えば90K）において超伝導性を示すが、一方、現在までに確認されたこの種物質は、いずれも機械的強度が弱く、特に引張り強さ及び曲げ強さが弱く、この種の超伝導物質を用いて巻線用電線を形成することが困難であった。

【0004】このような従来技術に関する説明は、

（株）工業調査会発行の書籍「・新産業革命への起爆剤 超伝導セラミックス」（1987年8月5日、長谷川安利・岡村富士夫・小野見 共著）、（株）東京化学同人発行の雑誌「現代科学」（昭和62年11月1日、通巻200号）、（株）日刊工業新聞社発行の雑誌「トリガー」（昭和63年1月1日発行、第7巻、第1号）など各種の出版物に詳細に記述されている。

【0005】これら出版物によれば、現時点で予想される実用性の高い物質は、 $YBa_2Cu_3O_7$ など銅(Cu)を主材、バリウム(Ba)あるいはストロンチウム(Sr)とイットリウム(Y)あるいはランタン系元素(Ln、但し4価元素を除く)を副材とする複合酸化物であり、その結晶構造は3層ペロブスカイト形式であって層面へき開性を有し、電気的には層面を良導面とする2次元導体と考えられている。なお、このほかにも3層ないし5層のペロブスカイト形式を持つ、 $BiSrCaCu$ 系、 $TiSrCaCu$ 系など、より高い温度において超伝導性を示す複合酸化物も発見されている。その構造は、多くの場合、鱗状あるいは針状の微結晶であって、結晶学的には、層面をc面あるいはa-b面と呼び、層面に垂直な方向をc軸と呼んでいる。また、a-b面内の2軸をa軸、b軸と呼ぶ。

【0006】「・新産業革命への起爆剤 超伝導セラミックス」第41頁から第43頁によれば、この種物質の典型である $YBa_2Cu_3O_7$ 材の焼結体破断面は主とし

てa-b面より構成されているように読み取ることができ、また昭和62年12月の東京大学物性研究所公開展示の写真からも判読可能である。また第35頁から第37頁によれば、この種物質の酸素含有量が温度などにより変化し、第47頁から第52頁によれば酸素含有量により超伝導特性が変化している。さらに前記「現代化学」誌の第46頁から第50頁によれば銀(Ag)管内にこの種複合酸化物を充填して超伝導線を作る方法が示されており、管材としては銀が最適であると記されている。このほか、このような銀管充填構造物を圧延平坦化してテープ状とした例もある。

10

【0007】一方、前記「トリガー」誌の第20頁によれば Y_2O_3 、 $BaCO_3$ とCuOの混合物を初期原料として作成した超伝導物質の粉を有機バインダと混練した後にコイル状に巻線形成し、これに加熱処理を施して超伝導コイルとした例が記されており、この種複合酸化物を用いて巻線することの難しさを示しているといえる。また同じ頁に、このコイル作成原料として「酸素を吸収しやすい特別の粉末」と記されており、詳細は不明ながらも重要な技術と思われる。

20

【0008】次に超伝導線共通の問題としてフラックスジャンプ現象がある。この現象は磁気的変動に伴う発熱高温化と超伝導性の局所的喪失である。複合酸化物、特に $YBa_2Cu_3O_7$ に関してはフラックスジャンプなどによる酸素放出が予想されるが、この種問題の解決法は本発明者の知るかぎりでは今までに明示的には発表されていない。

【0009】

30

【発明が解決しようとする課題】この発明の第1目的は、曲げ強度の弱い超伝導物質に必要な可撓性を与えるために、形状・寸法効果を利用することであり、第2目的は曲げ破壊による亀裂の発生またはフラックスジャンプによる超伝導性喪失に備えて導電側路を用意することであり、第3目的はフラックスジャンプに伴う発熱高温化により酸化物超伝導物質が放出する酸素を放出点近くの場所に蓄積しておき、冷却時に一部分ではあっても酸素放出個所に復帰させ、これによって超伝導特性の劣化を軽減することであり、第4目的は上記の3目的を達成するために薄膜化した超伝導線の絶縁被覆を形成する簡単な方法を提供することであり、第5目的は薄膜化した超伝導線即ち超伝導テープを量産する為の簡単な方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の第1ないし第3目的を達するための具体的手段として、超伝導性酸化物を主成分とする膜状物体の面上に銀膜を積層形成して、テープ状となし、この積層体を単位構造として必要に応じて複数単位を積層し、各単位積層体間の面に、曲げ加工温度において潤滑作用を呈する物質を付着させた構造を考えた。第4目的を達するための手段としては、テープ

50

状超伝導体の両面あるいは片面に圧着または堆積形成された熱可塑性絶縁膜を可塑状態に於て圧延拡幅または流動拡幅し、あるいは拡幅後に側端を曲げて筒状とするなど、側端絶縁性を付与する方法を考えた。第5目的を達するための手段としては(1)破碎・溶解・揮発・燃焼分解などにより分解除去あるいは剥離できるベースフィルム上に銀膜を形成し、必要に応じて銀膜表面を酸化した後該表面上に超伝導性酸化物の膜を形成し、次いで適当な加工段階にてベースフィルムを除去する方法、

(2) 細長い平面形状を有する膜状物体に、長手方向に整列して一定の間隔を保って穴を開け、長手方向に移動する歯に係合させて前記膜状物体を連続的あるいは間欠的に移動させながら前記膜状物体に加工を施し、次いで切断細条化して超伝導性のテープを作る方法、(3) 前記した細長い平面形状を有する膜状物体を移動させる方法において、各位置における膜状物体の弛み量に応じて、駆動点毎に平均移動速度を加減する方法、(4) 超伝導性酸化物の粉末を液体中で銀膜上に沈澱堆積させる時に、銀膜面に沿って液体を流し、粉末の形状異方性に従って整列堆積させる方法、(5) 焼結用の高温炉内部での動力源として予熱したガスを用いる方法、などを考案した。

【作用】板の曲げ強さ、換言すれば可撓性は板厚さが薄いほど良好となることは一般常識である。曲げ破壊は曲面の凸面上に発生し、その原因は引張り強さの不足にある。超伝導複合酸化物の典型である $YBa_2Cu_3O_7$ はa-b面へき開により、c軸破断限界の歪み率が0.1%程度と言われている。

【0011】膜状構造の場合には鱗状小片が膜面と平行に配列されていると考えられるので、限界歪み率が1%程度、亀裂幅が1ミクロン程度と推測される。歪み率0.1%に相当する曲率半径と膜厚の関係は、 $歪み率 = 0.5 \times (膜厚) / (半径)$ より、膜厚が曲率半径の(1/500)となる。例えば、ボビン直径が10mmならば、膜厚は、10ミクロンが限界となる。

【0012】一部の研究者によると限界歪み率を1万分の1に押さえないと特性劣化を生ずると言われており、その場合の限界膜厚は1ミクロンとなる。このように、超伝導物質を薄膜化することにより可撓性を高めることができる。

【0013】次に、膜状超伝導物質の面上に銀膜を形成した場合に、第1に、超伝導膜の亀裂あるいは超伝導性喪失に対する導電回路として動作することが確実といえる。その理由としては銀の密着性が良いために、a-b面に平行な非導電面の厚さが数μm存在してもトンネル効果により通電可能である他に、鱗状超伝導小片の側面に現れるa軸・b軸の如き導電軸に密接する可能性が大きいためである。第2に銀は酸素の透過率が高い他に、960度C以上の溶融状態において多量の酸素を吸収

し、冷却時に吸収酸素を放出する作用があるため、フラックスジャンプにより加熱されて超伝導性酸化物が放出した酸素を銀膜が一度吸収し、冷却時に銀膜が放出した酸素の一部または全部が酸素不足状態の超伝導性酸化物に再吸収されるために超伝導特性の劣化を軽減する作用がある。

【0014】以上により、第1目的ないし第3目的を達するための手段が有する作用について述べた。

【0015】第4目的を達するための手段が有する作用は、加工そのものは単純なプラスチック加工である。超伝導テープ面上への熱可塑性絶縁膜形成を共通工程において実施し、細条切り分け後に圧延拡幅あるいは流動拡幅により側端絶縁を形成させるため完成細条の幅を自由に設定できる。もちろん拡幅部の折り曲げ又は切断により、完成した超伝導テープの最大幅を所定値に整形することも可能である。

【0016】第5目的を達するための手段が有する作用は、(1) ベースフィルムの使用により、機械的に弱く破れやすい銀膜上の加工状況を安定化できる、(2) 膜状物体に穴を開けて移動歯に係合させるような移動方式は、高温下での長い時間に及ぶ(例えば5時間ないし20時間の)低速移動を安定化できる他に、ペースト塗布あるいはメッキなどの不安定な膜形成操作時に膜面への接触を最小限にできるなどの良い効果がある、(3) 膜状物体の移動時に膜の弛み量に応じて移動速度を調整することは、長時間の加工、特に常温より高温にいたる大幅な温度変化に伴って生じる寸法変化に起因する不安定性を吸収して加工工程の安定化をもたらす効果がある、

(4) 超伝導性酸化物に多い鱗状片、針状片などの形状異方性と液体流動の相互作用により、各粉末片がテープ面に沿って整列堆積する結果、引張り強さ・曲げ強さが高められる、(5) 高温炉内部の動力源として予熱されたガスを用いるため、高温状態にて電磁力装置を使う必要がないほか、炉の内外を接続する機械動力系が不要である、動力用ガス導入による炉内雰囲気擾乱を少なくする効果がある、などの好ましいものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を図によって説明する。

【0018】図1は本発明にかかる超伝導テープの断面図である。Aはもっとも簡単な構造の例であり、単層の酸化物超伝導膜10の上下両面に銀箔20、21を焼結し、この積層体40の上下両面に熱可塑性絶縁膜30、31が融着されると共に圧延拡幅されてテープの両側端に押し出された部分30B、31Bを内側に折り曲げて融着し、筒状絶縁構造を形成している。この際、積層体40と側端絶縁膜30B、31Bとの間に空隙32を生じる場合が多いが実用上の支障はない。Bは複数の酸化物超伝導膜を有する構造の例であり、2層の酸化物超伝導膜10、11はそれぞれの上下両面に銀箔20、21

及び22、23を焼結すると共に、中央部の銀箔21と22をインジウムまたは低融点半田（例えば金ビスマス、銀インジウムなど）50により融着して、これら一体となった積層体の上下両面即ち銀箔20の上面および銀箔23の下面に熱可塑性絶縁膜30、31を融着し、Aの場合と同様に筒状絶縁構造を形成している。なお、本例の場合には、熱可塑性絶縁膜30、31の軟化温度が低融点半田50の軟化温度よりも高いことが望ましいが、インジウム半田などの場合には、銀膜が半田層に溶解する量を少なくするために、軟化温度の低い物質を使うことが望ましい。又、Bに例示する多層構造体は、銀箔を有しない純酸化物テープの積層にも適用でき、いずれにしても、曲げ回数の少ない用途、例えば配線用には図示の構造を有する完成した電線として供給し、使用時に曲げ変形を与える場合には外部より加熱して低融点半田50を融解した後に曲げることが望ましい。一方、コイル巻線の如く曲げ回数の多い用途には、上側層と下側層ならびに必要なに応じて絶縁膜のない中間層を独立に供給し、図7に示す如く巻線時に一体化治具を用いて、積層加工・半田融着・側端絶縁加工を実施することが望ましい。

【0019】図2は本発明にかかる超伝導テープの製作法の1例を示す流れ図であって、図1Aに示す構造を形成する過程の概要を示す。第1過程における銀箔の表面酸化は陽極酸化法により施されて、後の加熱工程における超伝導性酸化物の酸素不足を補う目的を有する。この目的を達するため、高温酸化あるいは銀箔面に酸化銀の粉末を塗布する方法を使ってもよい。第2過程は、ポリスチレンを塗布したセルローズ・トリアセテート製ベースフィルム上に第1過程を経た銀箔の1枚を融着あるいは接着して銀箔の機械的強度を補う。ベースフィルムの材質は分解除去・剥離が容易でメッキ液などの加工薬液に犯され難い物質ならば何を使ってもよい。本例では塩化メチレンなどの有機溶媒に溶解しやすく、寸法変化の少ないセルローズ・トリアセテート膜に耐薬品性のよいポリスチレンを塗布した例を示した。第3過程はベースフィルム上に形成された銀箔面上に超伝導性酸化物の原料を塗布・加工して酸化物超伝導膜を形成する工程である。原料としては大別して2種ある。第1の場合は、 $YBa_2Cu_3O_7$ 粉末の如く所望の超伝導特性を有する粉末をバインダと混練したペーストであり、バインダを揮発あるいは燃焼揮発させるための低温熱処理により酸化物超伝導膜を形成できる。第2の場合は、＜従来の技術＞の項に記した Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO 混練物の如く所望の超伝導特性を有しない物質ではあっても化学反応あるいは溶解混合により超伝導性酸化物に変化する物質であって、この場合には本過程の加工により得られる膜が超伝導性を有しない例が多い。この第3過程を完了して得られた中間生成物の構造を図3に示す。

【0020】図3のAは断面図、Bは上面図であって、

ベースフィルム1の両側端には係合穴2が側端に沿って一定間隔毎に穴明けされており、この穴が駆動歯車の歯に係合して移動させられるようになっている。ベースフィルム1の中央部上面には酸化銀膜21B、21Aを有する銀箔21、酸化銀膜21Aの上面に酸化物超伝導膜10A（この過程では超伝導性を有しない場合もある）が形成されている。第4過程はベースフィルム1を除去して第5過程に余分の物質を持ち込まないようにする工程である。本例では表面のポリスチレンをベンゼンにより溶解除去し、さらにコア材のセルローズ・トリアセテートを塩化メチレンにより溶解除去するのであるが、この処理済み溶解液の塩化メチレンを揮発濃縮してベースフィルム材として再生使用できる。揮発させた塩化メチレンも冷却回収して再使用できる。この溶解を容易にする方法としてベースフィルム中に分解エネルギーを生ずる微粒子を混合しておく手法がある。例えば炭素粉をベースフィルム中に分散させておいて、溶解時に赤外線を照射することによりベースフィルムを加熱軟化させて溶解を促進でき、あるいは磁性粉を分散させておけば磁力により分解を促進できる、などの手法である。さらにベースフィルムの表面のみに分解性の強い物質を形成して、その上に銀膜を形成し剥離性の強い構造とすることも考えられる。第5過程は高温加熱により焼結を行って酸化物超伝導膜10Aを緻密化すると共に銀箔21との接合を強める。なお酸化銀膜21A、21Bは分解し、銀原子は銀箔21と一体化され、酸素原子は銀箔21と酸化物超伝導膜10Aに吸収される他に一部がガスとして放散される。第5過程の加熱雰囲気としては酸素が望ましいが、大気で代用してもよい。酸化物超伝導膜10Aは移動しつつ加熱されるが、移動に伴う温度変化の望ましい状況は膜中に含まれる主要物質及びバインダなどの材質に依存するものである。通常は残留バインダを低温にて揮発あるいは燃焼により除去した後、高温にて焼結あるいは化学反応を促進する。第6過程では酸化物超伝導膜10Aが焼結されて緻密な酸化物超伝導膜10に変化した後、第2の表面酸化済み銀箔を密着させて酸素雰囲気中で加熱焼結し、図1に示す積層体40を作る。その後、酸素雰囲気中で徐冷することにより酸化物超伝導膜10に酸素を吸収させて超伝導特性を向上させる。超伝導酸化物として $YBa_2Cu_3O_7$ を用いる場合、上記の徐冷速度は600度Cより300度Cまで毎分2度C以下とし、連続変化でもよいが、1段階20度C程度の段階的変化でも差し支えない。第7過程では低温耐力があり化学的にも安定な熱可塑性絶縁物であるポリ3弗化塩化エチレン粒子を分散させた塗料を銀箔20の上面と銀箔21の下面に塗布し、加熱流動化して熱可塑性絶縁膜30、31を形成する。なおポリ3弗化塩化エチレンの加工可能な温度範囲が250度Cから260度Cと狭いので、いわゆるFEP（4弗化エチレン・6弗化プロピレン共重合体、加工温度範囲250度C～300度

C)を用いる場合もある。第8過程では第7過程にて形成された絶縁積層体を所望の幅に切り分けて細条化する。第9過程は、図4A(断面図)に示す細条を圧延する工程であり、図4Bの如く加熱圧延台110と加熱圧延板120により細条を加圧して熱可塑性絶縁膜30A、31Aを圧延拡幅して側端押し出し部30B、31Bを形成する。第10過程は側端部の絶縁被覆を完成させる工程であって、図4C、Dに示す如く第9過程において圧延された細条を加熱金型210、220の台形引き抜き穴211、逆台形引き抜き穴221に通して引き抜き、最終的に図1Aに示す超伝導テープを完成させる。

【0021】図5は図2を修正した製法の一部を示す流れ図であって、図2に示す製法において使われる第1銀箔の代わりにベースフィルム1の片面にメッキ法により形成した銀膜を使う方法を示しており、メッキ設備の概要を図6に示す。

【0022】図6はメッキ装置の断面図であって、図においてベースフィルム1には図3に示されるような係合穴2が明けられており、図6左下の拡大図に示されるように係合穴2を歯車2Aに係合してベースフィルム1の位置決め、あるいは歯車2Aを回転させてベースフィルム1を移動させる目的に使う。このようにベースフィルム1が所定の位置を所定の速度で移動しながら、まずイオン交換機能を有するアルギン酸ナトリウム水溶液3を塗布され、赤外線乾燥灯4により乾燥されて、アルギン酸ナトリウム膜3Aが形成され、つづいて硝酸銀水溶液5に浸漬して銀イオンを吸収させた後、水洗して乾燥灯6により乾燥してアルギン酸銀膜5Aを形成し、紫外線灯7(波長は約250nm)に曝らして薄い銀膜5Bを析出形成し、これを陰極板として第1メッキ槽8において大電流密度の電解銀メッキを施して密に分散展開した微小メッキ核を形成した後、小電流密度の電解銀メッキ槽9にて所望の厚さを有する緻密なメッキ銀膜5Cを形成する。このようなメッキ工程においては、ベースフィルム1の弛み具合を調節する必要がある、駆動歯車2A、2B、2C、8A、8C、9A、9Bは各々が独立に駆動され、各々の回転速度は各々の近辺におけるベースフィルム1の弛み具合に応じて調節される。このようにして図5に示される第1過程を終了し、続いて第2過程の銀面陽極酸化を施し、第3過程以後は図2の第4過程以後と同様な操作を施す。なお図5第1過程の銀メッキとして10ミクロン以上の厚さを有し、若干の粗雑さを許容するならば無電解銀メッキ法を用いることにより工程を簡素化できる他、真空蒸着法でもよい。

【0023】図7は、図1Bに関連して述べた如く、多層構造テープの形成法を説明する概略図であり、上面に熱可塑性絶縁膜を有する超伝導テープ510、上面に低融点半田を塗布した超伝導テープであって絶縁膜を有しない中間層520(複数枚でもよい)、上面に低融点半

田を塗布するとともに下面に熱可塑性絶縁膜を有する超伝導テープ530の3層を積層して、一体化治具550により絶縁テープ電線を作り、コイル状に巻線する方法を示す。中間層を2層以上重ねてもよく、側端絶縁が不完全であっても巻線後にコイル全体に絶縁物を含浸することにより絶縁性を維持できる。

【0024】図8は弛みセンサーの断面図であり、図6に例示した如く係合穴と歯車を組み合わせるテープ状物体を移動させる場合に、歯車の回転速度を調節するためテープの弛み具合を検出する弛みセンサーの断面構造を示す。図において、センサーは、壁150、弛みを検出すべきテープ151、テープ下面に接する接触子152、接触子より垂下する遮光板153、接触子を吊り下げるスプリング154、155、弛ませるためにテープの上面に吹き降ろす気流156、側壁に取りつけられた透光板157、158、発光源160、投光レンズ161、検出用光線162、受光レンズ163、光量検出用フォト・トランジスタ164を要素として組み立てられている。接触子152は、気流156の圧力をテープ151を介して受けており、吊り下げスプリング154、155の吊り上げ力、テープ張力のバランスする位置に浮かんでいて、テープ張力が弱く弛みの多い場合には下方へ、張力が強く弛みの少ない場合には上方へ移動する。このため、弛みの多少がフォト・トランジスタへの入射光量の少多となるので、弛み量を検出できる。検出を半デジタル化して、隣り合った2個のフォト・トランジスタをつかって受光し、2個とも暗ならば弛み過大・2個とも明ならば弛み不足としても良い。なお、液体中の弛み具合を検出するためには、気流156の替わりに液体を吹き付けるとよい。また、検出光と外部光を区別するために光源をパルス状にしても良い。

【0025】図9は、図2あるいは図5の流れ図をさらに変形した超伝導テープ製造過程を示す流れ図である。まずベースフィルム製造装置より始まって各種処理装置を経て細条化され単層絶縁テープとなりコイルに巻かれるまでの各装置及び各加工ステップにおけるフィルムの形状を示している。本例では、超伝導酸化物膜に焼結処理による亀裂があっても、後段の酸化銀粉堆積焼結処理によって亀裂を埋めることが可能であり、微少な亀裂に対しては硝酸銀のアルコール溶液を塗布・加熱分解して埋め込む方法がある。もしも、亀裂の心配がなければ、酸化銀粉堆積工程を超伝導性材料堆積工程の次に移して酸化銀粉焼結工程を削除してもよい。また銀面酸化工程を削除することも可能である。このほか本例では、側端穴明け工程が銀メッキ直前に1工程のみであるが、焼結加工を安定化するために超伝導性材料堆積直後に1工程追加して、係合穴を多くすることも考えられる。

【0026】図10は、図9におけるベースフィルムの製造から銀メッキまでの状況を示す装置断面図である。装置の主要部は、ベースフィルム製造装置170、その

構成要素であるフィルム原液槽171、塩化メチレン90容とエタノール10容の混合溶媒にセルローズ・トリアセテートを溶解したフィルム原液172、フィルム原液を塗布乾燥してフィルムにするための乾燥ローラ173、ベースフィルム製造装置より出てきたベースフィルム174、側端穴明け及びポリスチレン塗布を行う装置175、銀メッキのための塩化錫系前処理液176、前処理液の循環ポンプ178、ベースフィルムに対して循環ポンプ出口より吹き付けられる前処理液179、洗浄用配水管180、乾燥用ヒータ181、銀メッキ用硝酸銀水溶液182、硝酸銀水溶液の循環ポンプ183、ベースフィルムに対して循環ポンプ出口より吹き付けられる硝酸銀水溶液、銀のアンモニア錯塩を形成するためのアンモニアガス発生用アンモニア系物質（例えばアンモニア水）184、銀を還元析出させるための還元性ガス発生物質（例えばホルマリン水）185、ガス排出用圧縮空気配管186、排気ダクト187、188、フィルム送り出し用駆動歯車189、銀メッキ済み（先洗浄前）ベースフィルム190ならびに多くの案内ローラ（○印）であって、フィルムあるいは液などの移動方向は→印により示している。なお、フィルムの弛み具合を調節する必要があるならば、案内ローラの一部を駆動歯車に替えて弛みセンサー（図8）と組み合わせて使えばよい。この図10では、塩化錫系前処理装置とヒータ181による乾燥装置と硝酸銀水溶液吹き付け装置とアンモニア・ホルマリン処理装置を別々に配置しているが、これらの装置を1列に並べて薬液吹き付け部分をテープの下側に統一した方が、処理の安定性を増す。特に硝酸銀水溶液吹き付け処理からアンモニア処理までの間の水分蒸発を防げること、また案内ローラの数減少出来ることは有益である。しかし、硝酸銀水溶液吹き付け装置にアンモニアが混入しないように注意する必要がある。このような装置により形成された銀膜の平坦度、緻密度に満足できない場合には、交流パルス法による電解メッキを併用すればよい。

【0027】図11は、均一な薄さの超伝導膜を形成するために粉末状材料をテープ上に堆積する方法を示す装置断面図である。ここに例示する方法は、液体中に分散させた微粉末を沈澱過法により選別して望ましい粒子のみをテープ上に堆積させる。装置の主要部は、沈澱槽250、第1隔壁251、第2隔壁252、第3隔壁253、第4隔壁254、第1隔壁に造られた貫通穴255、液体循環用吸い出し管256、循環ポンプ257、循環用戻し管258、攪拌機259、粉末材料ストック260、粉末材料261、第1槽内沈澱物262、第2槽内沈澱物263、第3槽内沈澱物264、第4槽内沈澱物265、第1槽のエタノール271、第2槽のエタノール272、第3槽のエタノール273、第4槽のエタノール274、第5槽のエタノール275、テープ案内用自由回転歯車280、281、282、テープ送り

出し用駆動歯車283、テープの部分であるベースフィルム285、銀膜286、第4槽内に銀膜上に堆積した粉末材料287、駆動歯車283の回転を調節するために使われる弛みセンサー288（図8）である。作業中に各槽の底に沈澱堆積した粉末材料は適宜除去されると共に、蒸発等により減少したエタノールは第1槽に補充されて、順次、第1槽より第5槽へと流れてゆく。さらに、エタノール中の粉末分散状況を調べるために光を投射して透過率あるいは反射率を調べ、粉末濃度を判定して粉末投入量を調節することも可能である。この方法を図9に示す酸化銀粉堆積のためにも使用できる。第4槽内の案内ローラ281、282の軸受けには沈澱物質が侵入し易いので、侵入を防ぐために、図12に示す如く軸受け部を保護箱にて覆い、固形物を含まないアルコールを保護箱に圧入することが望ましい。駆動歯車がある場合は、保護箱内の駆動軸を水車構造として圧入アルコールにより駆動するとよい。このほか、堆積すべき粉末の形状が鱗片状、針状の場合には、引張り強さを高めるために各片をテープ面と平行に配列堆積することが望ましい。このために図13のようにテープ面上にアルコールを流し、流体圧力を利用して各片を整列させる方法が考えられる。

【0028】図12は、図11に例示したように堆積槽内部で使われる軸受けの断面を示し、この軸受けの構造は、軸350を支承する軸受け箱351に内部空洞352と圧力液354を注入する注入口353を形成し、軸350の長手方向漂動を防止する支承ボール355、封止ネジ356より構成されている。

【0029】図13は粉末堆積法の1実施例であって、外鱗片状、針状片を整列堆積する方法を示す装置断面図であって、堆積槽363の内部を傾斜して走行するテープ360上に粉末分散液362を流下させるための中継槽361より構成されている。

【0030】図14は焼結炉の断面を示し、焼結すべきテープ310、加熱機能を有する炉体311、導入歯車312、調速歯車313、圧延ローラ314、ローラ駆動用風車315、弾性支持体321、予熱ヒレ319を有する酸素供給パイプ316より吹き出す風車駆動用酸素気流317、酸素供給量調節弁320、酸素供給配管336、供給酸素337、予熱ヒレ323を有する酸素供給管322より吹き出す酸素気流324により形成されるテープの弛み部分325、鏡326、327とパルス光源331と投光レンズ332と光線328、329、330と受光レンズ333とフォト・トランジスタ334より構成される弛み検出機構、ピンチ・ローラ318、テープ送り出し歯車334、焼結済みテープ335より構成されていて、炉内の機構部品は主に窒化珪素あるいは酸化窒化珪素から造られ、弾性材はイットリウム安定化酸化ジルコニウム製であって、調節弁320は弛み検出機構の出力信号によって適当なテープ弛みを形

11

成するよう調節される。もちろん、調速歯車313と送り出し歯車334は各々の近くでのテープ弛みを検出して速度調節されることが望ましい。また、弾性支持体321は圧延圧力の安定化を目的とするものであり、不安定な前後左右振動などを生じないように注意する必要がある。さらに、パルス光源331は水銀灯など短波長光源（青色光、紫外線など）を用いて、背景雑音となる炉内の熱放射光に対するS/N比を高めるなどの注意が必要である。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、酸化物超伝導物質のように堅くて脆い材料を用いても、可撓性の高いテープ状線材を得ることが可能であり、超伝導性喪失に対する導電側路と隣接線との絶縁性も保証され、原理上は無限に長い線材を得ることも可能である。

【0032】さらに、ペロブスカイト型超伝導物質の有する異方性を利用して可撓性を一層高めることもできる他、導電特性も改善できる見込みがある、など電磁石用巻線材として好ましい効果がある。

【0033】

【図面の簡単な説明】

【図1A】本発明の1実施例である単層超伝導テープの横断面を示す断面図である。

【図1B】本発明の別の実施例である2層超伝導テープの横断面を示す断面図である。

【図2】本発明の1実施例である単層超伝導テープの1製作法を示す流れ図である。

【図3A】図2に示す製作法による中間生成テープの横断面を示す断面図である。

【図3B】図3Aに示す中間生成テープの一部を示す平面図である。

【図4】AからDまで、本発明の熱可塑性絶縁膜整形過程を示す断面図である。

【図5】銀メッキを応用して、本発明の1実施例である超伝導テープを製作する過程の一部を示す流れ図である。

【図6】本発明の1実施例である銀メッキ装置の概略を示す断面図である。

【図7】本発明の1実施例である3層超伝導テープを形成する方法を示す概略図である。

【図8】弛みセンサーの断面図である。

12

【図9】本発明の1実施例について、ベースフィルム形成から完成超伝導テープ巻取りまでの全過程を示す流れ図である。

【図10】ベースフィルム形成から銀メッキまでの処理を行う装置の断面図である。

【図11】粉末堆積装置の断面図である。

【図12】粉末堆積装置内部で使用する軸受け装置の断面図である。

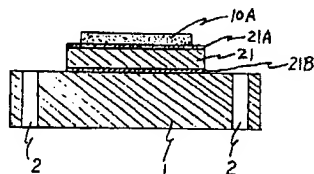
【図13】粉末堆積時に、粉末の形状異方性に従って整列堆積させる装置の断面図である。

【図14】焼結炉の断面図である。

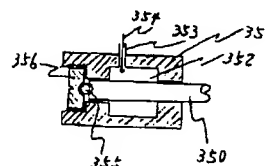
【符号の説明】

- 1 ベースフィルム
- 2 係合穴
- 2A 駆動歯車
- 3 アルギン酸ナトリウム水溶液
- 5 硝酸銀水溶液
- 5C 電解メッキ銀膜
- 8～9 電解メッキ槽
- 10, 11, 酸化物超伝導膜
- 20～23 銀箔
- 30, 31 熱可塑性絶縁膜
- 40 銀箔と酸化物超伝導膜の積層体
- 110 加熱圧延台
- 120 加熱圧延板
- 130 圧延用圧力
- 152～164 弛みセンサー部
- 170～175 ベースフィルム形成部
- 176～189 無電解銀メッキ装置
- 210～221 絶縁膜整形用加熱金型
- 250～288 粉末堆積装置
- 311～337 焼結炉
- 351～356 粉末堆積装置用軸受け
- 361～364 整列堆積装置
- 510～530 積層用超伝導テープ
- 540 積層された超伝導テープ
- 550 積層用一体化治具
- 174, 190, 285～287, 360, 310, 335 中間形態のテープ
- 印 案内ロール
- 印 走行方向、回転方向

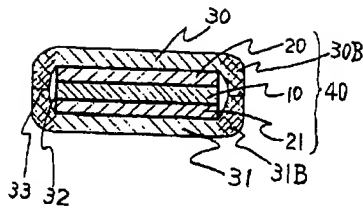
【図3A】



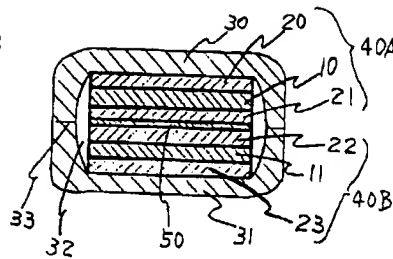
【図12】



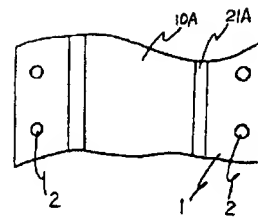
【図1A】



【図1B】



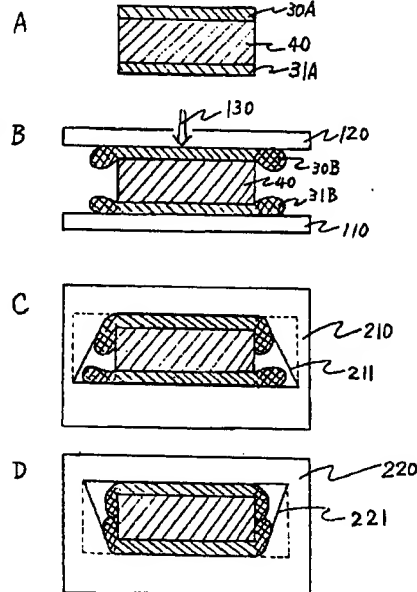
【図3B】



【図2】

1. 2枚の銀箔を表面酸化
2. オイ酸化銀箔をベースフィルムに貼付
3. オイ酸化銀箔表面に酸化物超伝導膜を形成
4. ベースフィルムを除去
5. オイ焼結
6. オイ2酸化銀箔を酸化物超伝導膜上に焼結
7. 積層体の両面に熱可塑性絶縁膜を形成
8. 切断細条化
9. 加熱加圧により熱可塑性絶縁膜を拡張
10. 加熱金型引き抜きにより側端絶縁膜を整形

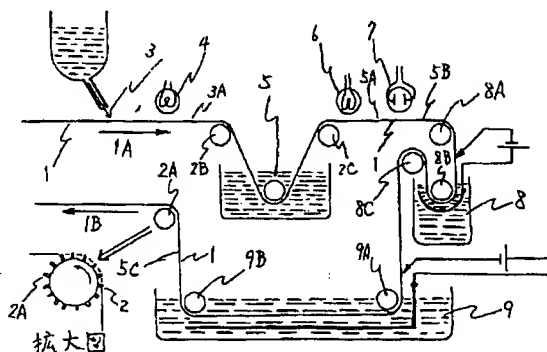
【図4】



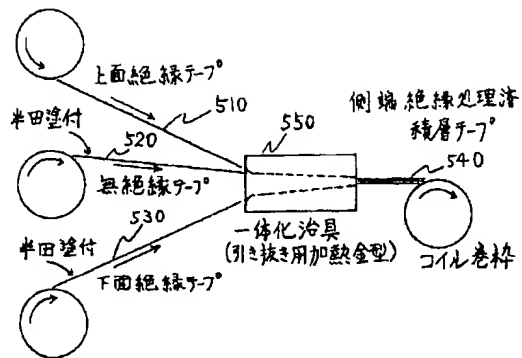
【図5】

1. ベースフィルムに銀メッキ
2. 銀面の陽極酸化
3. 酸化銀面に酸化物超伝導ペーストを塗付
4. 乾燥 (酸化物超伝導膜を形成)
5. ベースフィルム除去
6. オイ焼結 (不純物の分解除去)
7. 表面酸化銀箔を酸化物超伝導膜に焼結

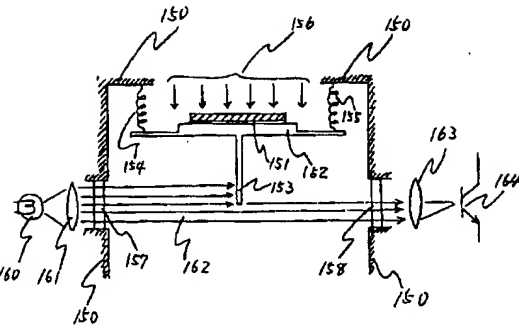
【図6】



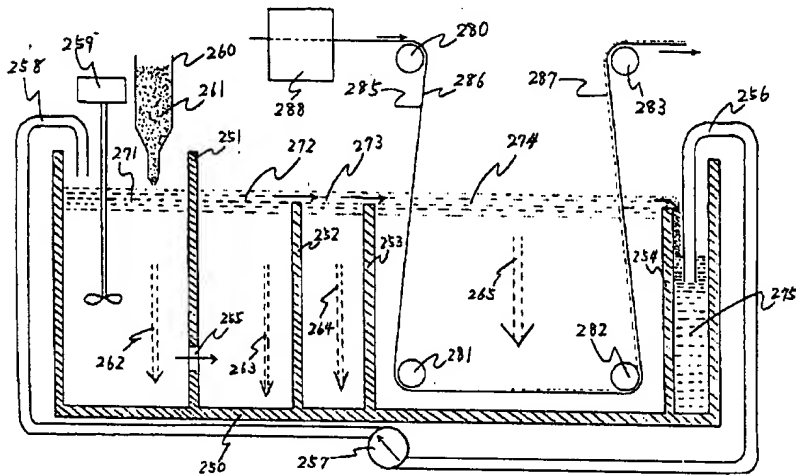
【図7】



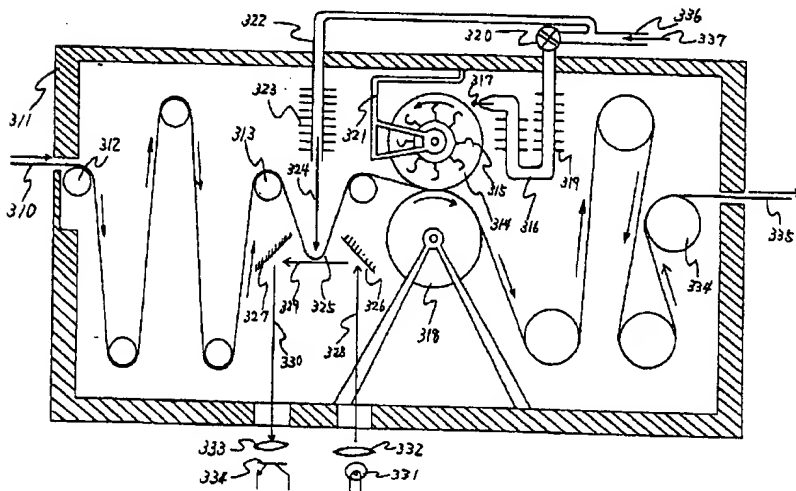
【図8】



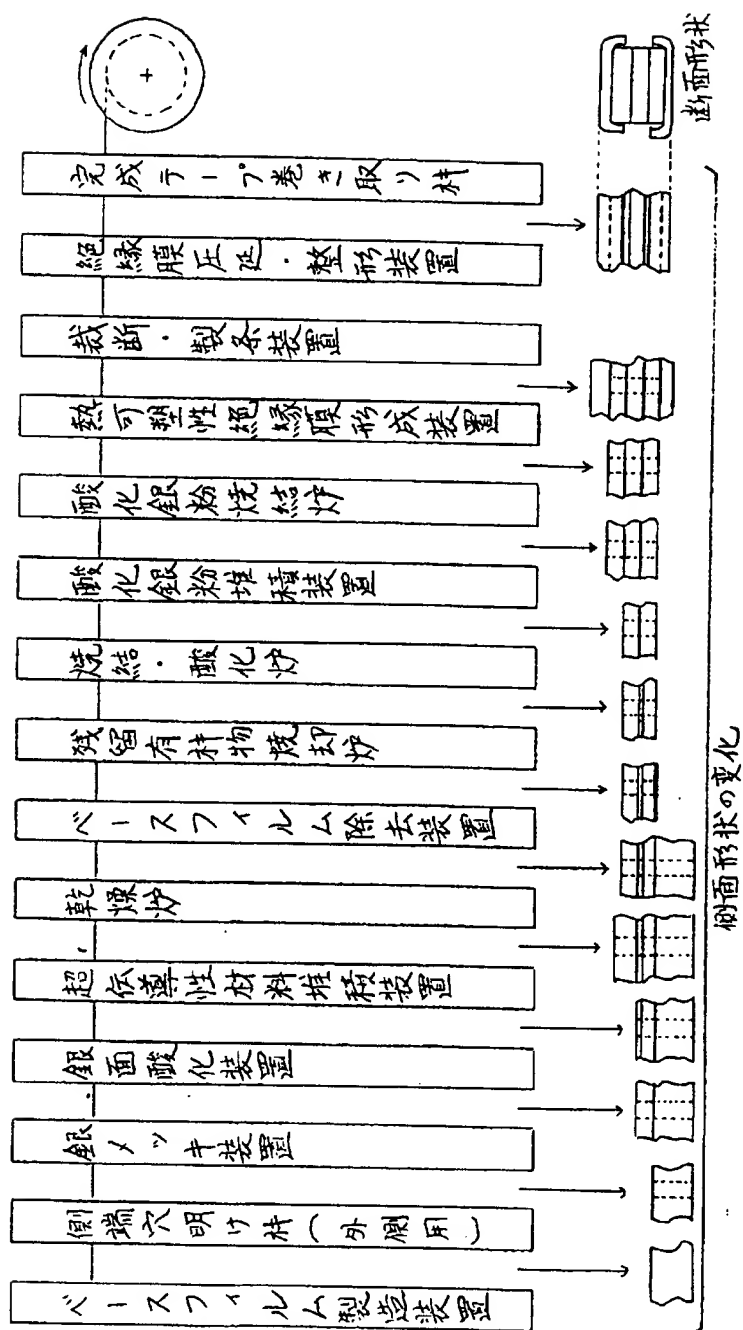
【図11】



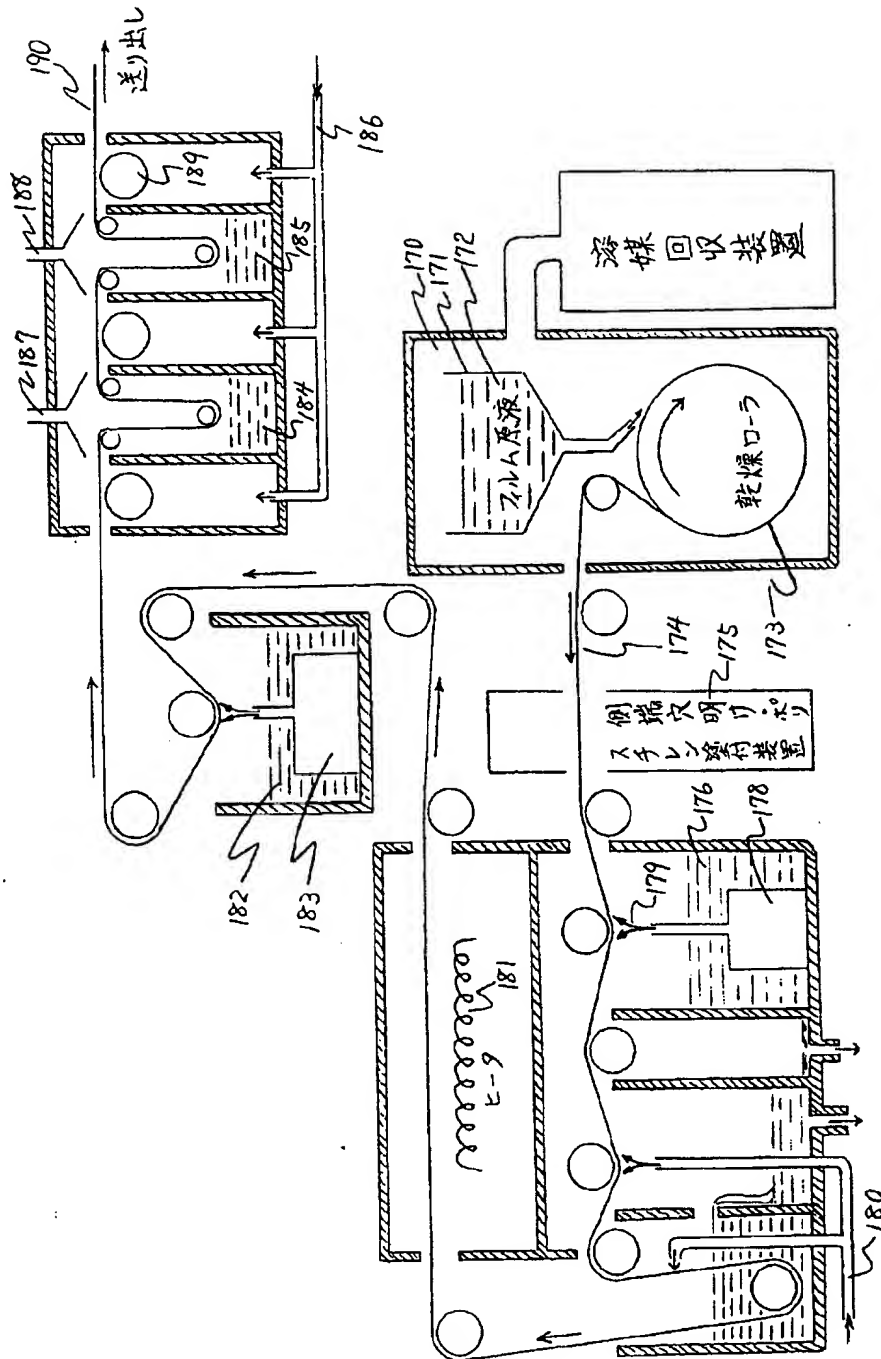
【図14】



【図9】



【図10】



【図13】

